

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-508472

第7部門第1区分

(43) 公表日 平成6年(1994)9月22日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>H01J 49/04  
49/10

識別記号

庁内整理番号

FI

4230-5E  
4230-5E

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全4頁)

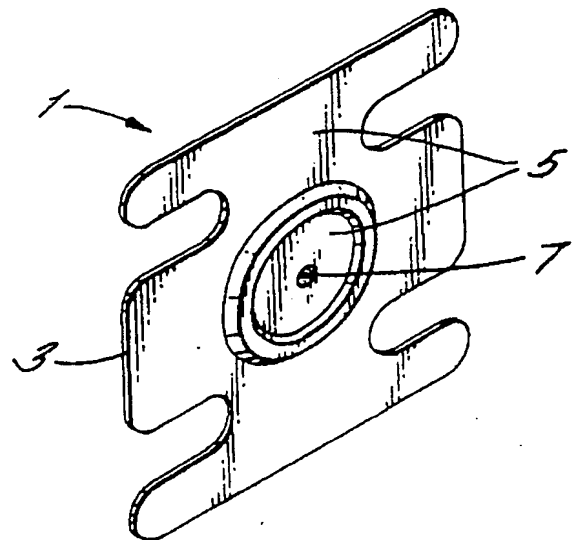
(21) 出願番号 特願平5-501386  
 (86) (22) 出願日 平成4年(1992)6月19日  
 (85) 翻訳文提出日 平成5年(1993)12月15日  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB92/01108  
 (87) 国際公開番号 WO93/00700  
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)1月7日  
 (31) 優先権主張番号 9113557.4  
 (32) 優先日 1991年6月21日  
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), JP, US

(71) 出願人 フィニガン マット リミテッド  
 イギリス、エイチビー2 4ティージー  
 ハートフォードシャー、ヘメル ヘンプス  
 テッド、パラダイス (番地なし)  
 (72) 発明者 コットレル、ジョン、スタンリー  
 イギリス、エヌ6 5ビーエス ロンド  
 ン、ハイゲイト、ランドン パーク ロー  
 ド 5  
 (72) 発明者 モック、クルディップ、カウアー  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア 94086、  
 サニーヴェイル、アスター アヴェニュー  
 #1155、1035、ウィロウベンド アパー  
 トメント  
 (74) 代理人 弁理士 樋口 豊治 (外3名)

(54) 【発明の名称】 質量分析器に用いる試料ホルダ

## (57) 【要約】

質量分析に用いられる試料ホルダ(1)であり、これは平坦面(5)をもつプレートを備え、上記平坦面は粗い表面(7)をもつ第二の領域を取り囲み、かつなめらかな表面をもつ第一の領域を含んでいる。上記第二の領域は、試料を装填するための位置を規定する。



## 請求の範囲

ルダへの装填方法。

1. 平坦面をもつプレートを用意、上記平坦面は粗い表面をもつ第二の領域を取り囲み、かつなめらかな表面をもつ第一の領域を含んでおり、上記第二の領域は試料を装填するための位置を規定していることを特徴とする、質量分析用試料ホルダ。
2. 平坦面をもつプレートを用意、上記平坦面は第二の領域を取り囲む第一の領域を含んでおり、これにおいて上記第二の領域は表面の粗さによって上記第一の領域よりも湿潤性があり、かつ試料装填のための位置を規定していることを特徴とする、質量分析用試料ホルダ。
3. 上記第一の領域は約0.025ミクロン未満の表面粗さをもっている、請求項1または2の試料ホルダ。
4. 上記第二の領域は約0.4ミクロン・オーダの平均粗さをもっている、請求項1、2または3の試料ホルダ。
5. 上記第二の領域は乾式プラスチックによって粗化されている、請求項1ないし4のいずれかの試料ホルダ。
8. 上記第二の領域は上記試料ホルダの中央に位置している、請求項1ないし5のいずれかの試料ホルダ。
7. 上記第二の領域は円形のスポットである、請求項1ないし6のいずれかの試料ホルダ。
8. 試料を装填する位置を規定する、ホルダにおける分離された領域の表面を粗化するステップを含むことを特徴とする、レーザ脱着質量分析用試料の試料ホルダ。

田 糸 月 司

## 質量分析器に用いる試料ホルダ

本願発明は、レーザ脱着質量分析(LDMS)によって試料を分析する場合に用いられる試料ホルダに関する。LDMSにおいては、イオンが凝集相の試料表面からフォトン・ボンバードメントによってスパッタされ、質量分析に供される。

レーザ脱着質量分析法には細部において異なる多くの例がある。ある例における重要な特徴は分析対象が分散される基材が用いられることである。M. Karas らによって記述されている手順においては(Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 78 53 (1987))、入射される放射線の波長において強い吸着作用をもつ相当のモル超過の基板が分析すべき試料と混合される。たとえば、ウシ・インシュリン試料は、千倍のモル超過のニコチン酸(59-87-6)を含有する水溶液中に溶解される。この溶液は金属板上に滴下された上蒸発乾燥され、質量分析器に導入され、周波数四重化パルス・ネオジウムYAGレーザからの266nmの紫外線フォトンにさらされる。脱着されたイオンは3KeVのエネルギーまで加速され、電子増倍管検出器までの飛行時間を計測することによって分析される。

レーザ脱着質量分析器による分析の感度は、試料装填手順の詳細に厳格に依存する。イオンは試料堆積物におけるレーザ・ビームにさらされる領域からのみ発生させられる。レーザにさらされない試料は無駄になる。レーザ・ビームは、一般的には0.1mmの直径の小さなスポットに焦点集中される。原則として、このようなレーザ・ビームは、非常に大きな面積上を走査させることができる。しかしながら、装置の質量分析能を低める時間スプレッドを招くことなく非常に大きな面積からのイオンを受入れ、かつこれを検出器上に焦点集中させるための注出光学系を設計することは困難である。加えて、大きな面積上を制御可能に走査する機構は、機器のコストを上昇させるとともに、複雑化する。より望ましいアプローチは、試料堆積物のサイズを実用上の最小限に制限することで

ある。このことは、比較的大きな面積の試料ホルダ上での試料が充填されるべき正確なスポットを特定することの困難性を惹起させる。また、小滴をこれが乾燥するまでの間、上記のスポットに保持する必要もある。本願発明の目的は、溶媒が蒸発する間小滴を所定の領域に保持しておく手段を提供することにある。

試料が装填されるべきスポットを特定することは些細なことではない。商業的に入手可能なインクを用いたマークの印刷は、試料装填用に用いることができる溶媒系の範囲を限定する。凹みあるいは刻みによる線は、毛管引力によって試料を所望のスポットから離れるように引く傾向となる。飛行時間による質量分析において重要なことは、イオンが生成される領域は本質的に平坦である一方、飛行経路長さの変化は、質量分析の精度低下をもたらすということである。この理由のため、試料小滴を位置づけかつ保持するために皿状に凹みを設けることは実施できない。本願発明の他の目的は、試料堆積物の最適な位置が明確に特定される試料ホルダを提供することである。

かかる試料装填手段のさらに重要な側面は、試料と基材の溶液の小滴の均一な乾燥に関することである。再現可能な結果のためには、試料目標上に適度に均質な結晶質の堆積物を形成することが必要である。たとえば、もし、試料および基材が結晶化において分離する傾向をもつとき、小滴をゆっくりと乾燥させると、試料の大部分が照射されるべき領域の外側に円状リングとなって堆積する。

したがって、本願発明のさらに他の目的は、適度に均質な試料堆積物を形成することができる試料ホルダを提供することである。

本願発明によって提供される質量分析用試料ホルダは、平坦部をもつプレートを含み、上記平坦部は粗い表面をもつ第二の領域を囲みかつなめらかな表面をもつ第一の領域を含んでおり、上記第二の領域は試料装填位置を規定している。

なめらかな表面とは、概して光沢があり、キズのない表面をいう。粗い表面と

は、既して顕微鏡倍率において粗い表面をいう。なめらかな表面とは対照的に、粗い表面は良好な湿潤性をもつ領域を与え、小滴はこの領域に保持される。なめらかな表面と粗い表面との間の視覚的なコントラストはまた、試料堆積物の位置を明確に特定可能とする。さらに粗い表面領域は、照射をうけるべき面積内にちらばる多数の核生成サイトを提供し、試料の迅速な結晶化を促進し、その結果適度に均質な結晶化堆積物が得られる。

概していえば、第二の領域の表面は第一の領域の表面に対して十分に粗くなっている、この第二の領域が第一の領域よりもより湿潤性をもつ必要がある。たとえば、第一の領域が約1マイクロインチまたは0.025ミクロン未満の平均粗さを持ち、第二の領域が約8マイクロインチまたは0.2ミクロンを超える平均粗さをもつ場合、十分なコントラストが得られる。

第一の領域は、好ましくはこの領域での湿潤が全く困難となるように、高品位仕上げまで磨かれる。これにより、試料をこの領域から離して粗い領域へ向かわせ、試料堆積を助ける。さらに、なめらかな領域と粗い領域との間の境界がより明確に規定される。

好ましい実施例において、粗い表面をもつ第二の領域は、試料ホルダの中央に位置しており、かつ円形の形態をもっている。

本願発明の実施例を図面を参照して以下に説明する。

図1は、本願発明の好ましい実施例の斜視図である。

図2は、図1に示される実施例の平面図である。

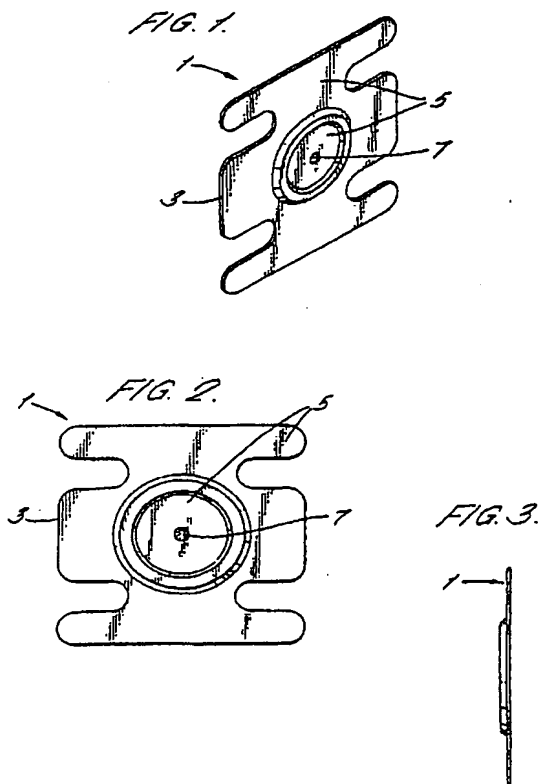
図3は、図1および図2に示される実施例の側面図である。

この試料ホルダは、好ましくはステンレス・スチールで形成され、他の適当な材料を用いることができるプレート1を備え、かつ特別な工具を用いることなく

取り扱うに十分な大きさをもっている。このホルダ1の層部3は、質量分析器内において目標を容易に位置づけることができるように形成されている。この試料ホルダの第一の領域5が、前面中央において直径2mmの円形領域である第二の領域7を取り囲んでいる。

上記領域5の表面は、1マイクロインチまたは0.025ミクロン未満の平均粗さをもっており、これは、たとえばきわめて細かい研磨剤によって磨き、あるいはバフ磨きするか、あるいは電解法によって形成することができる。中央スポット7の表面は、16マイクロインチまたは0.4ミクロンオーダーの平均粗さをもっており、一般的には磨剤によって粗化される。好ましい磨剤方法は、径分14立方フィートの圧縮空気によってノズルから噴射される180/200メッシュの酸化アルミニウムを用い、かつ適当な型板を通して作用させられる乾式ブラスティングである。良好に規定された適当な粗さの領域を形成する他の多くの方法があることは明らかであり、本願発明はいかなる特定の磨剤方法に限定することを意図するものではない。

粗化されたスポット7とこれを取り囲む磨かれた表面5との間のコントラストは、試料を堆積するべき場所の明確な指標を与えるに十分なものとなる。粗化された表面はまた、磨かれた表面よりもより湿潤性をもっていることから、小滴を保持する傾向をもつ。そして、顕微鏡的に粗化された表面は、多数の核生成サイトを提供し、均質な結晶化を図ることができる。



## 国際調査報告

International Application No.

PCT/GB 92/01109

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classifications apply, indicate all)		
According to International Patent Classification (IPC) or to the Patent Classification and IPC		
Int. Cl. 5 H01J49/04; H01J49/16		
2. FIELD CLASSIFICATION		
Hauptklasse (International Classification)		
Classification System	Classification Symbol	
Int. Cl. 5	H01J; G02B; G01N	
Distinctions between the above International Classification and the Latest (or most) Distinctions are indicated in the Field Classifications		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of Document, if not indicated, where appropriate, of the document number	Document to Classify
X	DE, A, 3 221 681 (BAYER AG, LEYBOLD-HERAEUS GMBH.) 8 December 1983	1,2,8
A	see page 14, last paragraph; figure 6	7
A	INTERNATIONAL JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY AND ION PROCESSES, vol. 78, 1987, AMSTERDAM NL, pages 53 - 68; M. KARAS ET AL: 'MATRIX-ASSISTED ULTRAVIOLET LASER DESORPTION OF NON-VOLATILE COMPOUND' cited in the application	1,8
A	EP, A, 0 199 343 (PAUL MARIEFELD KG) 29 October 1995	1,8
	see abstract	
<p>* Special categories of cited documents: 12</p> <p>"A" documents: references to the general state of the art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"B" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"C" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"D" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"F" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"G" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"H" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"I" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"J" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"K" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"L" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"M" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"N" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"O" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"P" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"Q" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"R" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"S" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"T" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"U" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"V" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"W" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"X" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"Y" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p> <p>"Z" documents: references to the prior art which are not considered to be of particular relevance</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Annual Completion of the International Search	Date of Maturity of the International Search Report	
17 SEPTEMBER 1992	29.03.92	
International Searching Authority	Signature of Authorised Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE	HULNE S.L.	

## 国際調査報告

GB 9201108  
SA 60982

This entry lists the patent family members relating to the patent document cited in the above-mentioned international search report.  
The numbers are as mentioned in the European Patent Office EDP file as  
The European Patent Office is in no way liable for data particulars which are merely given for the purpose of information. 17/09/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3221681	08-12-83	None	
EP-A-0199343	29-10-86	DE-A- 3515160	06-11-86
		CA-A- 1267352	10-04-90
		US-A- 4705705	10-11-87

Patent No.

For more details about this entry, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92